(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－70793
（P2001－70793A）
(43)公開日　平成13年３月21日(2001.3.21)

(51)Int.Cl.'		識別記号	FI		テーマコード'(参考)
Ｂ０１Ｊ	23/835		Ｂ０１Ｊ 23/82	Ｚ	４Ｇ０６９
	21/06		21/06	Ｚ	４Ｈ００６
Ｃ０７Ｃ	41/01		Ｃ０７Ｃ 41/01		４Ｈ０３９
	41/09		41/09		
	43/04		43/04	Ｄ	

審査請求　未請求　請求項の数８　ＯＬ　（全７頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11－254295
(22)出願日　平成11年９月８日(1999.9.8)

(71)出願人　000156938
関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目３番22号
(71)出願人　000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目５番１号
(72)発明者　平野　正樹
大阪府大阪市北区中之島３丁目３番22号
関西電力株式会社内
(74)代理人　100072844
弁理士　萩原　亮一　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ジメチルエーテル合成触媒及び合成方法

(57)【要約】
【課題】　固体触媒を用いた気相反応で、水素及び二酸化炭素を含有するガスからジメチルエーテルを高収率及び高選択率で製造することができ、かつ耐久性に優れたジメチルエーテル合成触媒、及びそれを用いたジメチルエーテルの合成方法を提供すること。
【解決手段】　Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ及びＧａを含有し、更にアルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる１種以上の元素を含有するメタノール合成触媒と、Ａｌ及びＺｒを含有するメタノール脱水触媒の混合物からなることを特徴とするジメチルエーテル合成触媒、及びそれを用いた水素及び二酸化炭素を含有するガスからのジメチルエーテルの合成方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　Cu、Zn、Al及びGaを含有し、更にアルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素を含有するメタノール合成触媒と、Al及びZrを含有するメタノール脱水触媒の混合物からなることを特徴とするジメチルエーテル合成触媒。

【請求項2】　メタノール合成触媒とメタノール脱水触媒との混合割合が、メタノール合成触媒100重量部に対しメタノール脱水触媒が20～500重量部であることを特徴とする請求項1に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項3】　前記メタノール合成触媒中の各元素の割合が、原子比でCu：100に対しZn：10～200、Al：1～20、Ga：1～20、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素の合計量：1～20であることを特徴とする請求項1又は2に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項4】　前記メタノール脱水触媒中の各元素の割合が、原子比でAl：100に対しZr：1～20であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項5】　前記メタノール合成触媒が、それぞれの元素の水酸化物の複塩の状態で存在する触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項6】　前記メタノール脱水触媒が、Al及びZrの水酸化物の複塩の状態で存在する触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項7】　前記メタノール脱水触媒が、Al_2O_3とZrの水酸化物よりなる触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のジメチルエーテル合成触媒。

【請求項8】　水素及び二酸化炭素を含有するガスを、請求項1～7のいずれか1項に記載のジメチルエーテル合成触媒と気相で接触させることを特徴とするジメチルエーテルの合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素及び二酸化炭素を含有するガスからジメチルエーテルを高収率で製造することができ、かつ耐久性に優れた触媒、並びにそれを用いたジメチルエーテルの合成方法に関する。

【0002】

【従来技術】二酸化炭素は地球温暖化の原因となっており、今後排出規制が行われる可能性のある物質である。二酸化炭素を有用化学原料あるいは燃料に変換して固定化できれば、二酸化炭素の排出量を相対的に減少させることができるため、このような二酸化炭素の固定化方法

2

が盛んに研究されている。一方ジメチルエーテルは、ガソリン合成、LPG、軽油代替燃料及び石油化学中間製品などとして、今後需要が多くなると考えられる物質である。また、現在ジメチルエーテルはメタノールを原料として、アルミナなどの固体酸触媒を用いた脱水反応を利用して製造されている。ジメチルエーテル合成触媒に関しては、近年では水素、一酸化炭素を主成分とする合成ガスを原料とし、固体触媒を液体中に均一に分散させた均一系触媒（触媒成分は通常のCu、Zn、Cr系メタノール合成触媒成分とアルミナ、シリカ・アルミナ、ゼオライトなどのメタノール脱水成分とを組み合わせたもの）を用いて加圧下、液相中でメタノールを合成し、さらに生成したメタノールを脱水してジメチルエーテルを合成する触媒が提案されている（特開平2－9833号、特開平3－181435号、特開平3－52835号、特公平7－57739号各公報など）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの方法は水素と一酸化炭素を主体とする合成ガスを原料とするものであり、しかも均一系触媒を用いた反応系では、反応生成物と均一系触媒との分離が複雑になるなどの問題点がある。また、合成ガスをCr、Cu、Zn成分と酸性脱水成分とを含有する触媒組成物と接触させる方法も知られているが（特公平2－34931号公報など）、これも水素と一酸化炭素を主体とする合成ガスを原料とするものである。水素と二酸化炭素を主体とするガスの反応では、前記のような既存の触媒では収率が低く、耐久性も十分ではない。現在、固体触媒を用いて水素及び二酸化炭素を主成分とするガスから高収率および高選択率でジメチルエーテルを合成する触媒は見いだされておらず、このような触媒の開発が待ち望まれている。本発明はこのような従来技術の実状に鑑み、固体触媒を用いた気相反応で、水素及び二酸化炭素を主成分として含有するガスからもジメチルエーテルを高収率及び高選択率で製造することができ、かつ耐久性に優れたジメチルエーテル合成触媒、及びそれを用いたジメチルエーテルの合成方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決する手段として次の構成を採るものである。

（1）Cu、Zn、Al及びGaを含有し、更にアルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素を含有するメタノール合成触媒と、Al及びZrを含有するメタノール脱水触媒の混合物からなることを特徴とするジメチルエーテル合成触媒。

（2）メタノール合成触媒とメタノール脱水触媒との混合割合が、メタノール合成触媒100重量部に対しメタノール脱水触媒が20～500重量部であることを特徴とする前記（1）のジメチルエーテル合成触媒。

（3）前記メタノール合成触媒中の各元素の割合が、原

子比でCu：100に対しZn：10～200、Al：1～20、Ga：1～20、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素の合計量：1～20であることを特徴とする前記（1）又は（2）のジメチルエーテル合成触媒。

（4）前記メタノール脱水触媒中の各元素の割合が、原子比でAl：100に対しZr：1～20であることを特徴とする前記（1）～（3）のいずれか1つのジメチルエーテル合成触媒。

（5）前記メタノール合成触媒が、それぞれの元素の水酸化物の複塩の状態で存在する触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする前記（1）～（4）のいずれか1つのジメチルエーテル合成触媒。

（6）前記メタノール脱水触媒が、Al及びZrの水酸化物の複塩の状態で存在する触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする前記（1）～（5）のいずれか1つのジメチルエーテル合成触媒。

（7）前記メタノール脱水触媒が、Al_2O_3とZrの水酸化物よりなる触媒前駆体を焼成して得られる酸化物であることを特徴とする前記（1）～（5）のいずれか1つのジメチルエーテル合成触媒。

（8）水素及び二酸化炭素を含有するガスを、前記（1）～（7）のいずれか1つのジメチルエーテル合成触媒と気相で接触させることを特徴とするジメチルエーテルの合成方法。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のジメチルエーテル合成触媒は、Cu及びZnを主成分とするメタノール合成触媒とメタノールを脱水するのに必要かつ十分な酸量、酸強度を有する固体酸触媒（脱水触媒）の組み合わせからなる。この触媒は気相中で水素及び二酸化炭素を主成分とするガス（一酸化炭素を含んでいてもよい）からジメチルエーテルを高収率で製造することができ、かつ耐久性に優れた触媒である。

【0006】本発明のジメチルエーテル合成触媒を構成するメタノール合成触媒は、Cu、Zn、Al及びGaを含有し、更にアルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素を含有するものである。触媒中の各元素の割合は、原子比でCu：100に対しZn：10～200、Al：1～20、Ga：1～20、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素の合計量：1～20の範囲が好適である。本発明の触媒では、Gaを添加することにより触媒活性成分であるCu及びZnの分散性が改良され、高性能化が可能となり、また、アルカリ土類金属又は希土類元素、特にMgの添加によりCu及びZnの耐熱性が改良され、長寿命化が可能となった。

【0007】また、本発明のジメチルエーテル合成触媒を構成するメタノール脱水触媒は、Al及びZrを含有するもので、触媒中のAlとZrの割合は、原子比でAl：100に対しZr：1～20の範囲が好適である。メタノールを高効率で脱水させるためには、強い酸強度を有することが必要であるが、本発明の触媒ではZrを添加し、Alとの複合酸化物を形成させることにより、強い酸強度を有する脱水触媒となっている。

【0008】本発明のジメチルエーテル合成触媒におけるメタノール合成触媒とメタノール脱水触媒との混合割合は、メタノール合成触媒100重量部に対しメタノール脱水触媒が20～500重量部の範囲が好適である。メタノール脱水触媒が20重量部未満ではメタノールが多く生成し、ジメチルエーテル生成量が少なくなる。一方、500重量部を超えるとメタノール生成量が少なくなるためにジメチルエーテル生成量も少なくなる。

【0009】本発明のジメチルエーテル合成触媒は、例えば次のような方法により製造することができる。

（メタノール合成触媒の調製）アルカリ水溶液である沈澱剤水溶液を保温し、撹拌しながらアルカリ土類金属元素及び希土類元素から選ばれる1種以上の元素、Zn、Al、Gaの塩の水溶液を滴下して沈殿物を析出させる。次いでCu塩の水溶液を滴下して沈澱物を生成させる。ここで各元素の塩の水溶液は別々に調製したものを使用してもよく、また、何種類かを混合した水溶液として使用してもよい。これらの水溶液の滴下順序は特に制限はないが、Cu塩の水溶液のみは最後に滴下する方がCuの分散性が向上するので好ましい。なお、滴下終了時のpHが4以上となるようにすれば、滴下した金属イオンはほとんど全て沈殿物として析出する。滴下終了後、所定の時間熟成して沈殿を完了させるのが好ましい。

【0010】沈殿剤水溶液は、通常0．1～10M濃度の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニアなどの水溶液が用いられ、とりわけ炭酸ナトリウム水溶液が好ましい。また、沈澱を生成する際の液の温度は15～90℃の範囲に保つことが好ましい。銅、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、アルカリ土類金属元素及び希土類元素のはそれぞれの元素の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩の形で、0．01～1．0M濃度の水溶液として用い、とりわけ硝酸塩の水溶液として用いられるのが好ましい。

【0011】また、各元素の塩の水溶液の滴下時間及び滴下後の熟成時間は、均一に金属イオンが分散し沈殿物が析出する条件であれば、特に触媒のメタノール合成活性には影響ないが、通常滴下時間1分間～3時間、熟成時間1分～3時間の範囲で実施される。得られた沈殿物は種々の結晶種、例えば$CuZn(CO_3)(OH)_2$等のCuとZnの複塩など、を有するが、アルカリ金属イオンを十分洗浄除去した後、200～400℃の範囲で焼成することによりメタノール合成触媒を得ることができる。

【0012】（メタノール脱水触媒の調製）γ－アルミ

ナ、ベーマイト又はアルミニウム金属塩を水中に分散又は溶解し、更にジルコニウム金属塩を溶解させた液を保温し、撹拌しながらアンモニア水溶液を滴下し沈澱物を生成させる。なお、滴下終了時のｐＨが６以上となるようにすれば、滴下した金属イオンはほとんど全て沈殿物として析出する。滴下終了後、所定の時間熟成して沈殿を完了させるのが好ましい。アルミニウム金属塩としては硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩が好ましく、中でも硝酸塩が特に好ましい。これらの水溶液は０．０１～１．０Ｍ濃度の水溶液として用い、沈澱を生成する際の水溶液の温度は１５～９０℃の範囲に保つことが好ましい。

【００１３】また、アンモニア水溶液の滴下時間、熟成時間は、均一に沈澱原料物質が分散し沈殿物が析出する条件であれば、特に触媒のメタノール脱水活性には影響ないがよく、通常滴下時間１分間～３時間、熟成時間１分～３時間の範囲で実施される。得られた沈殿物は種々の結晶種、例えばベーマイト、γ－アルミナ、水酸化ジルコニウム、ＡｌとＺｎの複塩など、を有するが、塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等を十分洗浄除去した後、３００～８００℃範囲で焼成することによりメタノール脱水触媒を得ることができる。

【００１４】（ジメチルエーテル合成触媒の調製）本発明のジメチルエーテル合成触媒は、例えば、前記のようにして得られるメタノール合成触媒とメタノール脱水触媒を粉末状又は粒状で混合するか、あるいは水などの適当な媒体に均一分散させて、ろ過、乾燥させることによって得ることができる。なお、本発明のジメチルエーテル合成触媒においては、メタノール合成触媒とメタノール脱水触媒が均一に分散していればよく、特にこれらの製造方法に限定されるものではない。

【００１５】本発明のジメチルエーテル合成触媒は、平均粒径５０～３００μｍ程度の粉体混合物、平均粒径０．３～１０ｍｍ程度の粒状又はペレット状、ハニカム状など任意の形状の充填材の形に成形したものを反応器に充填し、０．５～１０ＭＰａの圧力及び１８０～３００℃の温度で、水素及び二酸化炭素を含有する原料ガスを通すことによって高収率でジメチルエーテルを製造することができる。

【００１６】本発明のジメチルエーテル合成触媒は、ｍｏｌ％で水素１０～９０％、二酸化炭素１０～９０％、＊一酸化炭素０～１０％を含む水素と二酸化炭素を主体とする原料ガスからジメチルエーテルを製造する触媒として優れた性能を有している。このような組成の原料ガスとしては例えば、燃焼排ガス等に含まれる二酸化炭素を回収し、これに水素を混合した原料ガス、あるいは該原料ガスを触媒層に通過させた後、未反応ガスを触媒層に循環させて反応効率を上げる運転（リサイクル運転）時の触媒層入口ガスなどを挙げることができる。なお、本発明のジメチルエーテル合成触媒は、二酸化炭素よりも一酸化炭素の含有割合が多い合成ガス等に適用しても、従来の触媒と同程度の収率でジメチルエーテルを製造することができる。

【００１７】

【実施例】（実施例１）

＜メタノール合成触媒＞炭酸ナトリウム３０ｍｏｌを水１５リットルに溶かしてアルカリ水溶液を調製し、これを溶液Ａとした。これとは別に硝酸アルミニウム１．５ｍｏｌ、硝酸亜鉛２．５ｍｏｌ、硝酸ガリウム０．５ｍｏｌ及び硝酸マグネシウム０．１ｍｏｌを水５リットルに溶かして酸性水溶液を調製し、これを溶液Ｂとした。更に、硝酸銅１０ｍｏｌを水５リットルに溶かして酸性水溶液を調製し、これを溶液Ｃとした。溶液Ａ及びＢを５０℃に保温し、撹拌しながら溶液Ａ中に溶液Ｂを３０分を要して均一に滴下し、次に５０℃に保温した溶液Ｃを３０分を要して均一に滴下して沈殿を析出させた。次いで２時間の熟成を行った後、沈殿物をろ過し、Ｎａイオン及びNO_3イオンが検出されなくなるまで洗浄した。

【００１８】得られた沈殿物を１００℃で２４時間乾燥し、その後３００℃で３時間焼成することによりメタノール合成触媒を得た。この触媒を触媒１とする。また、硝酸亜鉛を５ｍｏｌに、硝酸アルミニウムを０．５ｍｏｌに、硝酸ガリウムを０．４ｍｏｌに変え、触媒１と同様な手順で触媒２を得た。次に、硝酸亜鉛を７．５ｍｏｌに、硝酸アルミニウムを１ｍｏｌに、硝酸ガリウムを０．２ｍｏｌに変え、更に硝酸マグネシウムの代わりに硝酸ランタンを０．１ｍｏｌ用いたこと以外は触媒１と同様な手順で触媒３を調製した。なお、調製したメタノール合成触媒１～３の組成をを表１に示す。

【００１９】

【表１】

表１メタノール合成触媒

触媒番号	触媒組成（金属原子比）＊銅原子を100 とする
1	CuO-ZnO-Al_2O_3-Ga_2O_3-MgO (100:25:15:5:1)
2	CuO-ZnO-Al_2O_3-Ga_2O_3-MgO (100:50:5:2:1)
3	CuO-ZnO-Al_2O_3-Ga_2O_3-La_2O_3 (100:75:10:2:1)

【００２０】（実施例２）　※50※＜メタノール脱水触媒＞γ－アルミナ５ｍｏｌ及びオキ

7

シ塩化ジルコニウム0．5ｍｏｌを１０リットルのイオン交換水に混合、溶解させた後、撹拌しながら１Ｎアンモニア水溶液を系内のｐＨが９．０になるまで滴下した。この操作により得られた沈殿物を蒸留水によりＣｌイオンが検出されなくなるまで洗浄し、乾燥させた後、５００℃で５時間焼成してメタノール脱水触媒４を得た。また、オキシ塩化ジルコニウムを１ｍｏｌに変えたこと以外は触媒４と同様な方法で触媒５を得た。さらに＊

8

＊γ－アルミナの代わりに硝酸アルミニウムを１０ｍｏｌ、オキシ塩化ジルコニウムの代わりに硝酸ジルコニウムを２ｍｏｌとしたこと以外は触媒４と同様な方法で触媒６を得た。またγ－アルミナのみを触媒７とした。なお、調製したメタノール脱水触媒４～７の組成を表２に示す。

【００２１】

【表２】

表２　メタノール脱水触媒

触媒番号	触媒組成（金属原子比）　＊Al原子を100 とする
4	Al_2O_3-ZrO_2 (100:5)
5	Al_2O_3-ZrO_2 (100:10)
6	Al_2O_3-ZrO_2 (100:20)
7	Al_2O_3

【００２２】（実施例３）

＜ジメチルエーテル合成触媒＞７ｇの実施例１で調製した触媒３と、３ｇの実施例２で調製した触媒４とを粉末状で均一に混合し、ジメチルエーテル合成触媒である触媒８を調製した。また、５ｇの触媒１と５ｇの触媒５を粉末状で混合して触媒９を得た。更に、６ｇの触媒２と４ｇの触媒５を水中で分散混合し、混合物をろ過、乾燥させて触媒１０を、８ｇの触媒３と２ｇの触媒６を触媒９と同様な方法で混合して触媒１１を得た。

【００２３】（比較例１）触媒８～触媒１１の比較として、メタノール合成触媒である触媒１のみからなる比較触媒１、メタノール脱水触媒である触媒４のみからなる比較触媒２、５ｇの触媒３と５ｇの触媒７を粉末混合して調製した比較触媒３、及び５ｇの市販のメタノール合成触媒（天然ガスを改質して得られる一酸化炭素含有量の多い合成ガスを原料とし、気相反応によりメタノールを合成する触媒で、概略の組成は原子比でＣｕ：Ｚｎ：※Ａｌ＝１００：７５：１５のもの）に５ｇの触媒７を粉末混合して調製した比較触媒４を用意し、後述するジメチルエーテル合成試験に用いた。

【００２４】（実施例４）実施例３と比較例１で得られた触媒８～１１及び比較触媒１～３を使用し表３に示す条件でジメチルエーテル合成反応の活性評価試験を行った。触媒は０．５～１ｍｍに整粒したものを５ｃｃマイクロリアクターに充填し、３％水素／窒素混合ガスにて還元処理した後、原料ガスを供給し、初期活性評価を行った。各触媒の組成及び初期活性評価結果を表４に示す。また本触媒での１０００時間の耐久性評価結果を表５に示す。なお、表４及び５のジメチルエーテル合成率及び（メタノール＋ジメチルエーテル）合成率は表６に示す計算式により算出した。

【００２５】

【表３】

表３　ジメチルエーテル合成反応の活性評価試験条件

原料ガス	水素：７７ｍｏｌ％、二酸化炭素：１７ｍｏｌ％、一酸化炭素：６ｍｏｌ％
ＧＨＳＶ	１０００h^{-1}
反応温度	２７０℃
反応圧力	４０ｋｇ／cm^2 Ｇ

【００２６】　　★　★【表４】

表4　ジメチルエーテル合成試験結果

触媒番号	触媒組成	混合比率 (wt%)	ジメチルエーテル合成率 (%)	メタノール＋ジメチルエーテル合成率(%)
8	触媒3＋触媒4	70：30	10	25
9	触媒1＋触媒5	50：50	12	26
10	触媒2＋触媒5	60：40	11	24
11	触媒3＋触媒6	80：20	9	25
比較1	触媒1	−	0.1	17
比較2	触媒4	−	0	0
比較3	触媒3＋触媒7	50：50	6	19
比較4	市販触媒＋触媒7	50：50	4	14

【0027】　　＊　＊【表5】

表5　ジメチルエーテル合成耐久性試験結果

触媒番号	触媒組成	メタノール＋ジメチルエーテル合成率（%）初期	メタノール＋ジメチルエーテル合成率（%）1000h後
8	触媒3＋触媒4	25	23
9	触媒1＋触媒5	26	24
10	触媒2＋触媒5	24	22
11	触媒3＋触媒6	25	20
比較1	触媒1	17	13
比較2	触媒4	0	0
比較3	触媒3＋触媒7	19	13

【0028】　　※　※【表6】

表6　合成率計算式

＜ジメチルエーテル合成率（%）＞ $\frac{2\times\text{ジメチルエーテル生成量（mol/h）}}{\text{供給一酸化炭素＋二酸化炭素流量（mol/h）}}\times 100$
＜（メタノール＋ジメチルエーテル）合成率（%）＞ $\frac{2\times\text{ジメチルエーテル生成量＋メタノール生成量（mol/h）}}{\text{供給一酸化炭素＋二酸化炭素流量（mol/h）}}\times 100$

【0029】なお、反応生成物は全てジメチルエーテル、メタノール及び水であった。表4に示すように，本発明にて調製した触媒8～11はメタノール合成触媒のみ、メタノール脱水触媒のみ、メタノール合成触媒にジルコニアを含まないメタノール脱水触媒を混合した触媒及び市販触媒にジルコニアを含まないメタノール脱水触媒を混合した触媒（比較触媒1～4）に比べて、ジメチ★ルエーテル合成率及びメタノール＋ジメチルエーテル合成率が高いことが証明された。また耐久性試験を行った結果、表5に示すように本発明の触媒は1000時間後においても、活性の低下は少なく耐久性に優れた触媒であることがわかった。

【0030】

【発明の効果】本発明のジメチルエーテル合成触媒によ

れば、水素及び二酸化炭素を主成分とするガスを原料として、長時間にわたり高収率でジメチルエーテルを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	FI	テーマコード(参考)
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

(72)発明者　安武　聡信
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号　三菱重工業株式会社広島研究所内
(72)発明者　今井　哲也
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号　三菱重工業株式会社広島研究所内
(72)発明者　黒田　健之助
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号　三菱重工業株式会社内

Fターム(参考)　4G069 AA02 AA03 AA08 BA01A BA01B BA05A BA05B BB04A BB04B BB06A BB06B BC10A BC10B BC16A BC16B BC17A BC17B BC31A BC31B BC51A BC51B CB33 CB71 DA06 EE05 EE09 FB05 FB09 FB30 FC08
4H006 AA02 AC43 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09 BA10 BA81 BC13 BC32 BE20 BE41 GN08 GP01 GP30
4H039 CA61 CJ90